

## EP0040666

### Publication Title:

Process for carrying out catalytic oxidation and dehydrogenation reactions, and use of a suitable conversion device.

### Abstract:

#### Abstract of EP0040666

1. Continuous process for the preparation of oxidation or dehydrogenation products of organic compounds by reaction of a carburated fuel containing the organic compound in gaseous form together with oxygen and optionally a moderator gas, at an inlet temperature below the reaction temperature, by heterogeneous catalysis using a catalyst which is provided in a reaction chamber, to form a reaction gas which contains the oxidation or dehydrogenation products of the organic compound and, optionally, any unconsumed oxygen, whilst some of the reaction gas leaving the reaction chamber is mixed with the carburated fuel and the resulting mixture of gases is introduced into the reaction chamber, characterised in that the mixture or the reaction gas is passed through the reaction chamber by means of a mechanically driven circulating apparatus and a carburated fuel containing not more than 12 parts by volume of moderator gas to each part by volume of the gaseous organic compound is used. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 040 666**  
**A1**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81101008.1

(22) Anmeldetag: 13.02.81

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 57/04, C 07 C 69/54,**  
**C 07 C 51/25, C 07 C 51/377,**  
**C 07 C 67/317**  
**// C07C47/22, C07C45/65,**  
**B01J12/00, B01J15/00,**  
**B01J19/18, B01J35/04,**  
**C07B3/00**

(30) Priorität: **23.05.80 DE 3019731**  
**22.12.80 DE 3048455**

(71) Anmelder: **Röhm GmbH, Kirschenallee,**  
**D-6100 Darmstadt (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.12.81**  
**Patentblatt 81/48**

(72) Erfinder: **Siegert, Hermann-Josef, Dr., Inselstrasse 21,**  
**D-6100 Darmstadt (DE)**  
Erfinder: **Bub, Günther Karl-Helz, Dr., Auf dem**  
**Backenberg 13, D-4630 Bochum-Querenburg (DE)**  
Erfinder: **Regner, Hans, Dr., Griesheimer Strasse 7,**  
**D-4370 Marl (DE)**

(64) Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL**

(54) **Katalytisches Oxydations- und Dehydrierungsverfahren und Verwendung einer dafür geeigneten Umsetzungsvorrichtung.**

(57) Organische Verbindungen werden in einem kontinuierlichen Verfahren zu Oxydations- oder Dehydrierungsprodukten umgesetzt, indem man ein Frischgas, das aus der organischen Verbindung im Gaszustand und Sauerstoff und gegebenenfalls bis zu 12 Volumenteilen eines Modertorgases je Volumenteil der gasförmigen organischen Verbindung besteht, mit einer unter der Umsetzungstemperatur liegenden Eintrittstemperatur in einen Reaktionsraum leitet und durch heterogene Katalyse an einem dort beispielsweise auf einem Wabenträgerkörper angeordneten Katalysator zu einem Oxydations- bzw. Dehydrierungsprodukte enthaltenden Reaktionsgas umsetzt, und einen Teil des aus dem Reaktionsraum austretenden Reaktionsgases mit dem Frischgas vermischt und das Gemisch bzw. das Reaktionsgas mittels einer mechanisch angetriebenen Umwälzvorrichtung durch den Reaktionsraum leitet.

EP 0 040 666 A1

0040666

Katalytisches Oxydations- und Dehydrierungsverfahren und  
Verwendung einer dafür geeigneten Umsetzungsvorrichtung

Die Erfindung betrifft ein kontinuier-  
5 liches Verfahren zur Herstellung von Oxy-  
dations- oder Dehydrierungsprodukten von or-  
ganischen Verbindungen durch Umsetzung eines  
die organische Verbindung im Gaszustand und  
Sauerstoff und gegebenenfalls Moderatorgas  
10 enthaltenden Frischgases durch heterogene  
Katalyse an einem Katalysator, der in einem  
Reaktionsraum angeordnet ist, zu einem Re-  
aktionsgas, das Oxydations- bzw. Dehydrierungs-  
produkte der organischen Verbindung sowie ge-  
15 gegebenenfalls unverbrauchten Sauerstoff enthält.  
Als Moderatorgas werden solche unter den Ver-  
fahrensbedingungen gasförmigen Stoffe verstanden,  
die an der Umsetzung mit dem Sauerstoff nicht  
teilnehmen, und zwar weil sie entweder unter den  
20 Reaktionsbedingungen gegenüber Sauerstoff inert  
sind, wie z.B. Wasserdampf oder Stickstoff, oder  
weil sie in einem stöchiometrischen Überschuß

- gegenüber dem Sauerstoff vorliegen. In diesem Fall kann es sich bei dem Moderatorgas um einen Teil der gasförmigen organischen Verbindung handeln. Der gebräuchlichste Reaktortyp für derartige Ver-
- 5 fahren sind Rohrbündelreaktoren, die den Katalysator in einem Bündel von parallel angeordneten Rohren, die von einem wärmeaufnehmenden Medium umspült werden, enthalten. Das Frischgas wird in einem vorgeschalteten Wärmetauscher auf eine zur Durchführung der Reaktion
- 10 ausreichende Temperatur vorgewärmt und durchströmt dann die Reaktorrohre. Dabei erwärmt es sich in der Regel weiter, jedoch wird ein Großteil der Reaktionswärme an das Kühlmedium abgegeben.
- 15 Um eine hohe Selektivität zu erreichen, wird eine weitgehend isotherme Fahrweise angestrebt. Dieses Ziel ist in der Praxis nicht oder nur unter hohem Aufwand erreichbar, weil es ein sehr großes Ver-
- 20 hältnis von Kühlfläche zu Reaktorvolumen voraussetzt. Der Katalysator müßte <sup>in</sup> einer sehr großen Zahl langer und dünner Rohre angeordnet werden. Das erhöht die Apparatekosten, erschwert das Einfüllen und Entleeren des Katalysators und verursacht einen hohen Strömungs-
- 25 widerstand. Um bei begrenzter Kühlfläche einen für die Selektivität schädlichen Temperaturanstieg vom Eingang zum Ausgang des Reaktors und einen hohen Temperaturgradienten vom Zentrum zur Peripherie des einzelnen Reaktorrohres zu vermeiden, mischt man dem Gasgemisch aus der umzu-
- 30 setzenden organischen Verbindung und Sauerstoff erheb-

liche Mengen eines Moderatorgases bei. Es erhöht  
einerseits die Wärmekapazität je Volumeneinheit  
des umzusetzenden Gases und vermindert andererseits  
die je Raumeinheit des Katalysatorbettes entwickel-  
te Wärmemenge.

Die Mitverwendung von großen Mengen an Moderator-  
gas bringt schwerwiegende Nachteile mit sich. Man  
benötigt erhebliche Mengen der Moderatorgase selbst,  
sehr große Reaktorräume, große Leitungsquerschnitte,  
leistungsfähige Gebläse zur Bewegung des Reaktions-  
gases, große Wärmetauscher und erhebliche Energie-  
und Kühlmittelmengen zum Aufheizen des Moderator-  
gases vor der Umsetzung und zum Abkühlen nach der  
Umsetzung. Nach der Umsetzung sind Stofftrennver-  
fahren erforderlich, die wegen der großen Gasvolumina  
aufwendig sind.

Als Beispiel für Verfahren dieser Art sei die kata-  
lytische Dehydrierung von Isobuttersäure, Isobutyral-  
dehyd oder Methacrolein zu Methacrylsäure nach den  
Verfahren der DE-OS 26 33 593 und 27 22 375 genannt.  
Als Moderatorgase werden Wasserdampf und Stickstoff,  
der letztere in wesentlich größerer Menge als der  
mit dem Luftsauerstoff eingebrachte Luftstickstoff,  
eingesetzt. Das Volumenverhältnis von Moderatorgas  
zu der umzusetzenden organischen Verbindung liegt  
etwa zwischen 17 und 45. Man erreicht Selektivitäten  
von 57 bis 84 %.

Aus der DE-OS 23 24 164 ist ein Reaktor für kata-

lytische Reaktionen in der Gasphase bekannt,  
bei dem das umzusetzende Frischgas durch einen  
Strahlmischer in den Reaktorraum eingeleitet wird,  
wobei ein Teil des aus dem Reaktionsraum ausge-  
5 tretenen Reaktionsgases mitgerissen und in den Re-  
aktionsraum zurückgeleitet wird. Die katalytische  
Reaktion wird adiabatisch durchgeführt. Als Vor-  
teile werden ein verminderter Druckabfall im Reaktor  
und ein geringerer Energiebedarf infolge der teil-  
10 weisen Ausnutzung der Reaktionswärme zum Vorwärmen  
des Frischgases\*<sup>\*</sup> Nachteilig ist die Notwendigkeit,  
das Frischgas zu komprimieren, um es mit hoher  
Strömungsgeschwindigkeit durch eine Düse in den  
Strahlmischer zu leiten, mit rückgeführtem Reaktions-  
15 gas zu vermischen und durch die Katalysatorschicht  
zu drücken, sowie der große Reaktorraum im Vergleich  
zum Katalysatorraum, was Nebenreaktionen in der Gas-  
phase begünstigt. Der Reaktor soll u.a. für die Oxy-  
dation von Äthylen zu Äthylenoxid oder von Propylen  
20 zu Acrolein oder Acrylsäure geeignet sein.

Eine Vorrichtung zur Durchführung katalytischer Gas-  
reaktionen ist in der DE-PS 844 737 beschrieben. Das  
Reaktionsgas wird mit einem Gebläse im Kreislauf über  
25 den Katalysator und über Wärmetauscher geführt, während  
Frischgas zugemischt und ein Teil des Reaktionsgases  
zur Aufarbeitung abgezogen wird. Die Vorrichtung ist  
zur Synthese von Kohlenwasserstoffen vorgeschlagen  
worden. Die Durchführung von Oxydations- bzw. Dehy-  
30 drierungsverfahren in dieser Vorrichtung ist nicht be-  
kannt.

\*) genannt

Für reaktionskinetische Untersuchungen im Laboratoriumsmaßstab werden sogenannte Differentialreaktoren verwendet. Darin wird das zu untersuchende Gasgemisch mit einer hohen Umwälzgeschwindigkeit im Kreislauf über einen Katalysator geleitet, wobei bei jedem Umlauf immer nur ein äußerst geringer Umsatz stattfindet. Dadurch ist es möglich, Betriebszustände an verschiedenen Punkten eines Rohrreaktors im Laboratorium zu simulieren und den Einfluß der Betriebsparameter zu untersuchen. Deshalb muß bei diesen Untersuchungen grundsätzlich das gleiche Gasgemisch wie bei dem zugehörigen großtechnischen Verfahren eingesetzt werden. Für die Untersuchung von katalytischen Oxydations- bzw. Dehydrierungsverfahren bedeutet dies die Mitverwendung gleichgroßer Mengen an Moderatorgas wie im Rohrreaktor. Die Durchführung von technischen Herstellungsverfahren mittels Differentialreaktoren entsprechender Größe ist nicht bekannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem kontinuierlichen Verfahren zur Herstellung von Oxydations- oder Dehydrierungsprodukten von organischen Verbindungen durch Umsetzung eines die organische Verbindung im Gaszustand und Sauerstoff und gegebenenfalls Moderatorgas enthaltenden Frischgases durch heterogene Katalyse zu einem Reaktionsgas, das Oxydations- bzw. Dehydrierungsprodukte der organischen Verbindung und gegebenenfalls unverbrauchte Anteile

der organischen Verbindung und des Sauerstoffs enthält, den Anteil an Moderatorgas im Frischgas ohne Nachteil für die Selektivität zu vermindern. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren, bei dem man einen Teil des aus dem Reaktionsraum austretenden Reaktionsgases mit dem Frischgas, das eine unter der Umsetzungstemperatur liegende Eintrittstemperatur hat, vermischt und das entstandene Gasgemisch in den Reaktionsraum, wo der Katalysator angeordnet ist, einleitet, in der Weise gelöst, daß man das Gasgemisch bzw. das Reaktionsgas mittels einer mechanisch angetriebenen Umwälzvorrichtung durch den Reaktionsraum leitet und ein Frischgas mit nicht mehr als 12 Volumenteilen Moderatorgas je Volumenteil der gasförmigen organischen Verbindung einsetzt.

In der Regel beschränkt sich die Zufuhr von Moderatorgas auf den zusammen mit dem Luftsauerstoff eingeführten Luftstickstoff. Allgemein liegt der bevorzugte Moderatorgasanteil bei 2 bis 6 Volumenteilen je Volumenteil der organischen Verbindung.

Je höher die Umwälzgeschwindigkeit ist, umso kleiner ist der Anteil des Frischgases an dem durch den Reaktionsraum strömenden Gasgemisch und um so näher kommt man dem Betriebszustand des ideal durchmischten Reaktors. Dies ist ein theoretischer Grenzzustand, bei dem die Konzentrationsunterschiede der Ausgangs- und Endstoffe bei einem Durchgang durch den Reaktionsraum beliebig klein werden. In diesem Zustand herrschen



- an jeder Stelle des Reaktionsraumes die gleichen Betriebsbedingungen, insbesondere die gleiche Temperatur. Es ist zur Aufrechterhaltung einer hohen Selektivität keineswegs erforderlich, sich dem Zustand des ideal durchmischten Reaktors weitgehend anzunähern. Bereits bei einem Anteil des rückgeführten Reaktionsgases von 80 Volumenprozent, bezogen auf das Gesamtvolumen des in den Reaktionsraum eintretenden Gasgemisches, wird eine hohe Selektivität erreicht. Vorzugsweise wird dieser Anteil zwischen 80 und 98 % gehalten, d.h. das Frischgas wird mit der etwa 4- bis 50-fachen Menge an Rücklaufgas vermischt. Das genaue Volumenverhältnis von Rücklaufgas zu Frischgas ist oft schwierig zu messen. Bei der allmählichen Verminderung des Rücklaufgasanteils, z.B. durch Drosselung der Leistungsaufnahme der Umwälzvorrichtung, tritt meistens an einem bestimmten Punkt ein starker Abfall der Selektivität ein. Es genügt, dicht über diesem Punkt zu arbeiten, wobei das Rücklaufverhältnis nicht genau bekannt zu sein braucht. Selbstverständlich wird im Reaktionsraum dauernd so viel Frischgas umgesetzt, wie in den Reaktor eintritt.
- Infolge der Vermischung mit dem rückgeführten Reaktionsgas (Rücklaufgas) vermindert sich das Konzentrationsgefälle für die umzusetzende organische Verbindung und für den Sauerstoff vom Eingang bis zum Ausgang des Reaktionsraumes im gleichen Verhältnis wie das Volumenverhältnis von Rücklaufgas zum Frischgas. Wird z.B.

bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Gesamtumsatz von 70 % erzielt und beträgt das Volumenverhältnis des Frischgases zum Rücklaufgas 1 : 10, so tritt innerhalb des Reaktionsraumes nur noch ein

5 Konzentrationsgefälle von 7 % für die organische Verbindung auf. Bei einem Volumenverhältnis von 1 : 50 würde sich das Konzentrationsgefälle auf 1,4 % erniedrigen.

Die drastische Verminderung des Konzentrationsgefälles ist gerade bei Oxydationen und oxydativen

10 Dehydrierungen von großer Bedeutung. Im Prinzip können die organischen Verbindungen mit Sauerstoff stufenweise bis zur vollständigen Verbrennung zu Kohlendioxid reagieren. Durch die Wahl geeigneter

15 Katalysatoren kann die Bildung bestimmter gewünschter Zwischenstufen gefördert werden, wenn auch eine weitergehende Verbrennung zu höheren Oxydations- bzw. Dehydrierungsprodukten nie völlig unterdrückt werden kann. Die Selektivität, also der Anteil der er-

20 wünschten Umsetzungsprodukte an der Gesamtheit der überhaupt entstehenden Umsetzungsprodukte, erreicht unter ganz bestimmten Temperatur- und Konzentrationsbedingungen ein Maximum. Ein ideal durchmischter Reaktor könnte genau auf diesen Betriebspunkt eingestellt werden.

25 In der Praxis kommt man diesem Zustand nur in dem Maße nahe, wie durch die Einstellung des Frischgas-Rücklaufgas-Verhältnisses die Temperatur- und Konzentrationsunterschiede im Reaktionsraum eingeengt werden können.

Jede Abweichung vom optimalen Betriebspunkt fördert die Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Vor allem ein Temperaturanstieg über den günstigsten Wert erweist sich als schädlich, weil  
5 dabei in zunehmendem Maß unkontrollierte Verbrennung auftritt. Die hohe Verbrennungswärme, die dabei entsteht, erhöht die Temperatur weiter und läßt das unerwünschte Reaktionsgeschehen lawinenartig anschwellen. Es bilden sich sogenannte "hot spots", in denen neben dem Verlust  
10 der Ausbeute meist auch ein irreversibler Verlust der Katalysatoraktivität eintritt.  
Im klassischen Rohrreaktor wird diese Gefahr der Überhitzung durch große Mengen an Moderatorgasen  
15 vermindert, wenn auch um den Preis der eingangs erwähnten Nachteile. Die unempfindlichen Moderatorgase, wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Wasserdampf, erhöhen auch bei einer lokalen Überhitzung nicht die Wärmeerzeugung. Beim Verfahren der Erfindung  
20 treten nun an die Stelle der Moderatorgase die im Kreislauf geführten Ausgangs- und Endstoffe, die keineswegs inert sind. Die Überhitzungsgefahr ist bei diesem Gasgemisch also besonders groß. Die Moleküle dieser Stoffe müssen den Reaktionsraum  
25 beispielsweise zehn mal, in manchen Fällen hundert mal oder noch öfter durchlaufen, wobei sie nur einmal reagieren sollen. Es war zu befürchten, daß dabei mehr unerwünschte Nebenprodukte entstehen, als durch die Beschränkung auf einen engen Konzentrations- und Temperaturbereich vermieden werden.  
30

Überraschenderweise ist das nicht der Fall. Selbst wenn der Anteil des Moderatorgases auf die Menge an Stickstoff beschränkt wird, die zusammen mit Luftsauerstoff unvermeidlich eingeführt wird, erhält man erfindungsgemäß gleichhohe Selektivitäten wie mit extrem großen Moderatorgasmengen bei der Umsetzung im Rohrreaktor. Selbst beim Arbeiten mit reinem Sauerstoff, d.h. beim vollständigen Verzicht auf Moderatorgas, wird die Selektivität kaum beeinträchtigt. Als besonders vorteilhaft erweist sich der Verzicht auf Wasserdampf als Moderatorgas. Während bei der oxydativen Dehydrierung von Isobuttersäure zu Methacrylsäure die Beimischung von mindestens 2 Volumenteilen Wasserdampf je Volumenteil des Ausgangsstoffes als unerlässlich gilt, wird erfindungsgemäß mit Vorteil ohne jeden Wasserdampfzusatz gearbeitet. Andererseits ist es nicht erforderlich die Verbrennungsluft oder das Frischgas vor dem Einleiten in den Reaktor zu trocknen. Bei der Dehydrierung entsteht ohnehin stets etwas Wasserdampf, der bei der Aufarbeitung des Reaktionsgases abgetrennt werden muß. Während die Abtrennung von größeren Mengen Wasser aus dem Reaktionsprodukt, beispielsweise wegen der Existenz von Azeotropen, mit einem beträchtlichen Verfahrensaufwand verbunden ist, läßt sich die begrenzte Menge an Reaktionswasser, sofern es bei der Weiterverarbeitung des Reaktionsproduktes überhaupt stört, einfacher entfernen, wenn das Frischgas weniger als 1 Mol, vorzugsweise weniger als 0,5 Mol und besonders bevorzugt weniger als 0,1

Volumenteile Wasserdampf je Volumenteil der gasförmigen organischen Verbindung enthält.

5 Das Verfahren der Erfindung dient zur Herstellung von Oxydations- und Dehydrierungsprodukten von organischen Verbindungen. Als Oxydationsprodukte werden im engeren Sinne Verbindungen mit einem höheren Sauerstoffgehalt als die Ausgangsverbindung bezeichnet, wobei der Sauerstoff in Hydroxy-, Epoxy-, Carbonyl-,  
10 Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthalten sein kann. Im weiteren Sinne gehören auch die Produkte der Ammonoxydation, also Acryl- und Methacrylnitril, dazu. Dehydrierungsprodukte sind solche, die weniger Wasserstoffatome als die Ausgangsverbindung bzw.  
15 eine vergrößerte Zahl von olefinischen oder Carbonyldoppelbindungen enthalten. Vorzugsweise enthält die als Ausgangsstoff eingesetzte organische Verbindung mindestens 2 und höchstens 5 Kohlenstoffatome, wobei Verbindungen mit einer aliphatischen  $C_3$ -Gruppe oder  
20 einer Iso- $C_4$ -Gruppe besonders bevorzugt sind; dazu gehören Propylen, Isopropylalkohol und Acrolein als  $C_3$ -Körper und Isobutylen, Methacrolein, Isobuttersäure und ihre niederen Alkylester, besonders Methylisobutyrat, sowie Isobutyraldehyd als Iso- $C_4$ -Körper.  
25 Typische Umsetzungen, für die sich das Verfahren der Erfindung anwenden läßt, sind die Oxydation bzw. oxydative Dehydrierung von

- Propylen zu Acrolein oder zu Acrylsäure  
Propylen zu Propylenoxid  
Propylen mit Ammoniak zu Acrylnitril  
Isobutylen mit Ammoniak zu Methacrylnitril  
5 Isobutylen zu Methacrolein oder zu  
Methacrylsäure  
Isobutyraldehyd zu Isobuttersäure oder zu  
Methacrylsäure  
Isobuttersäure zu Methacrylsäure  
10 Isobuttersäure-alkylestern zu  
Methacrylsäure-alkylestern
- sowie ferner die Oxydation von  
Blausäure zu Dicyan  
15 Äthylen zu Äthylenoxid  
Äthylen zu Acetaldehyd  
Buten-1 oder -2 zu Maleinsäureanhydrid  
Benzol zu Maleinsäureanhydrid
- 20 Eine bevorzugte Gruppe von Reaktionen sind die,  
welche von Isobutyraldehyd oder insbesondere von  
Isobuttersäure oder Isobuttersäuremethylester aus-  
gehen und zu Methacrylsäure bzw. Methylmethacrylat  
führen.
- 25 i.allg.  
Sauerstoff wird wenigstens in der stöchiometrischen  
Menge, berechnet auf die organische Verbindung, und  
bevorzugt in einem Überschuß bis zum Doppelten der  
stöchiometrischen Menge eingesetzt. Die Größe der  
30 stöchiometrischen Menge hängt von der überwiegend ab-

laufenden Reaktion ab. Bei der Umsetzung von Isobuttersäure zu Methacrylsäure beträgt sie 1/2 Mol, bei der Umsetzung von Isobutyraldehyd zum gleichen Endprodukt 1 Mol Sauerstoff je Mol der Ausgangsverbindung.

Der Sauerstoff wird vorzugsweise in Form von Luft eingesetzt und bringt in diesem Falle das 4-fache Volumen an Stickstoff als Moderatorgas ein. Das Verfahren kann auch mit an Sauerstoff angereicherter Luft oder mit reinem Sauerstoff durchgeführt werden. Für Ammonoxidationsverfahren wird zusätzlich Ammoniak im stöchiometrischen Verhältnis mitverwendet, wobei für die genaue Dosierung auf die an Rohrreaktoren ermittelten Ergebnisse zurückgegriffen werden kann.

Der Reaktionsablauf wird - wie vom Rohrreaktor bekannt - entscheidend von der Wahl des Katalysators beeinflusst, das gilt besonders für die Höhe des Umsatzes und der Selektivität. Grundsätzlich können im Verfahren der Erfindung die gleichen Katalysatoren angewendet werden, die sich im Rohrreaktor für die gleiche Umsetzung bewährt haben. Als Beispiele seien Heteropolysäuren, wie Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure und deren Verbindungen mit anderen Metallen, z.B. Vanadin, Eisen, Alkalimetallen, besonders Cäsium, genannt, die für die oxydative Dehydrierung von Isobutyraldehyd oder Isobuttersäure zu Methacrylsäure oder den entsprechenden Estern geeignet sind. Die Herstellung gut geeigneter Kataly-

satoren für diese Reaktion ist z.B. in der DE-OS 26 33 593 und der DE-OS 27 22 375 beschrieben. Weitere bewährte Katalysatoren für die erfindungsgemäß durchzuführenden Reaktionen enthalten die Elemente Ag, Cu, Cr, Mo, W, Mn, V, Fe, Co, Ni, Pd, Pt in metallischer Form oder in Form der Oxide oder anderer Verbindungen als Hauptbestandteil und gegebenenfalls weitere Elemente, wie Alkali- und Erdalkalimetalle, Antimon, Wismut oder Tellur, als Nebenbestandteile.

In der Regel wird der Katalysator auf einem Träger, wie Silikagel, Kieselgur oder Aluminiumoxid eingesetzt. Der Katalysator ist in einem Reaktionsraum - vorzugsweise fest - angeordnet. Er kann z.B. in Form eines grobkörnigen Schüttgutes vorliegen. Bei feinerer Körnung kommt auch ein Wirbelbettkatalysator in Betracht.

Mit Vorteil wendet man Katalysatoranordnungen mit besonders niedrigem Druckverlust für das durchströmende Gas an. Der Druckverlust ist umso geringer, je gröber die Katalysatormasse gestückelt, je dünner die durchströmte Schicht ist und je geradliniger die vom Gas durchströmten Kanäle sind. Besonders vorteilhaft ist ein sogenannter Wabenkatalysator. Dort ist die aktive Katalysatorsubstanz in einer Vielzahl von weitgehend geradlinigen Kanälen angeordnet, die mit



- sehr geringem Druckverlust durchströmt werden.  
Der Wabenträgerkörper wird nach dem Extrusions-  
oder dem Wickelverfahren, z.B. aus Siliciumoxid,  
Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Mullit,  
5 Spondumen oder Gordierit hergestellt und mit der  
aktiven Katalysatorsubstanz belegt. Diese ist auf  
der Oberfläche der Kanalwandungen und bei porösem  
Wandmaterial auch in deren Innern angeordnet.
- 10 Die Umsetzungstemperatur kann in der Regel auf  
einen engen Bereich beschränkt werden. Vorzugs-  
weise wird das Verfahren adiabatisch durchgeführt,  
d.h. die gesamte Reaktionswärme wird mit dem Re-  
aktionsprodukt aus dem Reaktor ausgetragen. Die  
15 Reaktionstemperatur ergibt sich dann aus der  
Temperatur und Wärmekapazität des Frischgases,  
der Reaktionswärme und der Wärmekapazität des aus-  
tretenden Reaktionsgases. Die geringe Erwärmung des  
Reaktionsgases im Reaktionsraum wird durch die Zu-  
20 Mischung des kühleren Frischgases zu dem Rücklauf-  
gas ausgeglichen. Eine streng adiabatische Durch-  
führung ist in der Regel nicht erforderlich, d.h.  
Wärmeverluste durch Strahlung oder durch Wärmeab-  
gabe an die umgebende Luft brauchen nicht durch  
25 aufwendige Mittel verhindert zu werden, zumal wenn  
die Reaktion genügend Wärme freisetzt, um die op-  
timale Temperatur zu erreichen. Die Feinsteuerung  
der Temperatur im Reaktor geschieht am besten durch  
die Regulierung der Frischgastemperatur. Daneben  
30 besteht die Möglichkeit der nicht-adiabatischen

Betriebsweise, bei der der rückgeführte Teilstrom des Reaktionsgases über einen Wärmetauscher geleitet wird.

5 Die Eintrittstemperatur des Frischgases kann bei normaler Raumtemperatur oder darüber oder - z.B. nach Entspannung eines Druckgases - darunter liegen. Sofern das Frischgas kondensierbare Dämpfe enthält, wie z.B. Isobutyraldehyd oder Isobuttersäure, muß die Temperatur des  
10 Frischgases so hoch gewählt werden, daß keine Kondensation eintritt. Das Frischgas kann in mehreren getrennten Gasströmen von gegebenenfalls unterschiedlicher Temperatur eingeleitet werden; beispielsweise können die organische Verbindung bei ihrem Siedepunkt und Luft bei der  
15 herrschenden Außentemperatur über getrennte Leitungen zugeführt werden.

In vielen Fällen sind Umsetzungstemperaturen im Bereich von 200 bis 400°C gut geeignet, wobei der  
20 Temperaturunterschied innerhalb des Reaktors in weit engeren Grenzen liegt. In der Regel überschreitet er nicht einen Betrag von 50° und mit besonderem Vorteil von 10°. Bei hoher Umwälzrate kann der Temperaturanstieg vom Eingang bis zum  
25 Ausgang des Reaktionsraumes in der Größenordnung von einem oder wenigen Graden liegen.

Bei einigen der durchführbaren Oxydations- bzw. Dehydrierungsreaktionen, insbesondere bei einem hohen Umsatz, kann die abzuführende überschüssige Reaktionswärme bei nicht-adiabatischer Verfahrensweise so hoch sein, daß der apparative Aufwand für Wärmetauscher erheblich ins Gewicht fällt. Schon bei geringen Anteilen einer Totalverbrennung bis zum Kohlendioxid steigt die tatsächliche Reaktionswärme erheblich über den theoretischen Wert für die Hauptreaktion an.

Um in diesem Falle einen unerwünscht hohen Temperaturanstieg zu vermeiden oder die erforderliche Kühlleistung herabzusetzen, kann die organische Verbindung zum Teil oder vollständig in flüssiger Form in das Frischgas bzw. den mit dem Frischgas zu vermischenden Teilstrom des Reaktionsgases eingespeist und verdampft werden. Dieser Gasstrom wird durch den Entzug der Verdampfungswärme und durch die Wärmekapazität der organischen Verbindung beträchtlich abgekühlt. Gleichzeitig wird die entzogene Wärme ohne zusätzlichen Bedarf an aufwendigen technischen Vorrichtungen vollständig nutzbar gemacht.

Bei adiabatischer Fahrweise oder bei vorgegebener Kühlleistung kann die Eintrittstemperatur im Reaktor dadurch auf den günstigsten Wert eingestellt werden, daß man das Verhältnis der im Gaszustand und der in flüssiger Form zugeführten Anteile der organischen Verbindung variiert. Die Reaktions-

wärme kann jedoch auch so groß sein, daß bei vollständiger Zugabe der organischen Verbindung in flüssiger Form noch eine Kühlung des Reaktionsgases mit einem Wärmetauscher notwendig ist, um  
5 einen unerwünschten Temperaturanstieg des Reaktionsgases zu vermeiden.

Wenn beispielsweise Isobuttersäure zu Methacrylsäure dehydriert wird, so entsteht pro Mol eingesetzter Isobuttersäure bei 92 %igem Umsatz und 74 %  
10 Selektivität und einem Kreislaufverhältnis von  $\nu = 10$  eine gesamte Reaktionsenthalpie von 47,1 kcal. Unter dem Kreislaufverhältnis wird der Quotient aus dem Volumenstrom im Kreislauf und dem Volumenstrom des abströmenden Gases verstanden. Wenn die Isobuttersäure dampfförmig bei ihrem Siedepunkt eingesetzt  
15 wird und Luft als Oxydationsmittel verwendet wird, so werden zur Aufheizung des Frischgases auf die Reaktionstemperatur 21,6 kcal/Mol verbraucht. Um im kontinuierlichen Betrieb eine konstante Temperatur  
20 einzustellen, müssen laufend 25,5 kcal/Mol über einen Wärmetauscher abgeführt werden. Ohne diese Maßnahme würde die Temperatur des Reaktionsgases immer weiter bis zur vollständigen Überhitzung und zur Totaloxydation der Isobuttersäure oder zur Zerstörung des  
25 Katalysators ansteigen.

Gibt man erfindungsgemäß die Isobuttersäure in flüssiger Form bei 20°C in den Gasstrom, so werden  
30 für Verdampfung und Aufheizung des Frischgases auf

die Reaktionstemperatur 37,8 kcal verbraucht,  
so daß nur noch 9,3 kcal über einen Wärmetauscher  
abgeführt werden müssen. Man kommt daher mit einem  
kleineren Wärmetauscher von geringerer Kühlleistung  
5 aus. Weiterhin wird ein besonderer Verdampfer für  
die organische Verbindung entbehrlich.

Zweckmäßig wird die flüssige organische Verbindung  
in den heißen Teilstrom des Reaktionsgases eingeführt,  
10 der mit dem Frischgas vermischt und in den Reaktions-  
raum geleitet wird. Die flüssige organische Verbindung  
kann mittels einer Düse zu feinen Tröpfchen versprüht  
werden, die rasch verdampfen. Wenn eine zusätzliche  
Kühlung durch einen Wärmetauscher vorgesehen ist,  
15 wird die flüssige organische Verbindung mit Vorteil  
nach dem Austritt aus dem Wärmetauscher in den Gasstrom  
eingesprüht. Man kann auch an mehreren Stellen des Gas-  
kreislaufs die organische Verbindung einsprühen, um  
eine Kühlung in mehreren Teilschritten zu bewirken.

20 Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, die zur  
Oxydation bzw. Dehydrierung verwendete Luft oder den  
Sauerstoff in flüssiger Form einzusprühen, wodurch ein  
weiterer Teil der Reaktionswärme verzehrt werden könnte.  
25 Allerdings ist die Wirtschaftlichkeit einer solchen  
Maßnahme fraglich.

Der stationär aufrechterhaltene Umsatzbereich  
wird in engen Grenzen gehalten. Der Umsatz-  
30 unterschied vom Eingang bis zum Ausgang des

Reaktionsraumes liegt vorzugsweise nicht über 25 % und besonders bevorzugt zwischen 5 und 20 %.

5 Der Umsatzgrad des aus dem Reaktionsraum austretenden Reaktionsgases kann 100 % betragen, liegt aber in der Regel darunter, beispielsweise bei 50 bis 80 %. Das teilumgesetzte Reaktionsgas kann in üblicher Weise in seine Bestandteile zerlegt werden, wird jedoch vorzugsweise in einem oder mehreren  
10 weiteren Reaktoren, in der Regel bei etwas anderen Betriebsbedingungen, weiter umgesetzt. Dazu kann erneut Sauerstoff zugesetzt werden. Der oder die nachfolgenden Reaktoren können ebenfalls nach dem Prinzip des Differentialreaktors aufgebaut sein. Da aber nach  
15 weitgehendem Umsatz nur noch eine gemäßigte Weiterreaktion eintritt, kann für die höheren Umsetzungsstufen ein herkömmlicher Rohrreaktor eingesetzt werden. Nach Erreichen des Endumsatzes von vorzugsweise 95 bis 100 % wird in üblicher Weise durch Kon-  
20 densieren, Extrahieren usw. aufgearbeitet.

Eine zweckmäßige Gestaltung des Differentialreaktors ist in F i g u r 1 dargestellt. Der Katalysator 2 ist in einem Reaktionsraum 1 angeordnet und besteht  
25 aus einem zylindrischen Körper mit senkrecht durchlaufenden Wabenkanälen, deren innere Oberfläche mit der aktiven Katalysatorsubstanz beschichtet ist. Der Katalysator wird von dem mittels der Schicht 9 thermisch isolierten Reaktorgehäuse 5 so umschlossen, daß zwischen  
30 dem Reaktionsraum 1 und der Innenwandung ein ausrei-

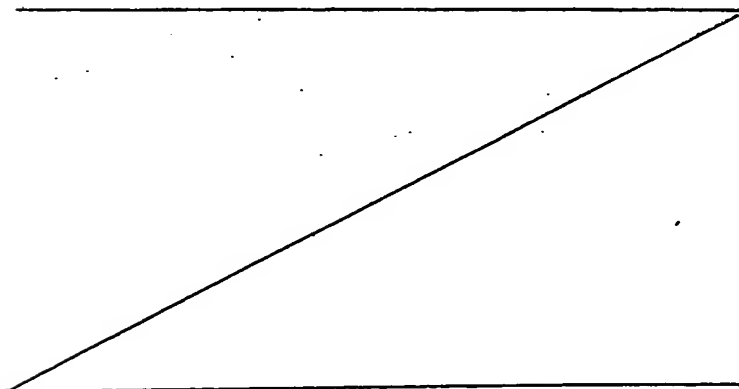
chender Ringraum 4 für die Rückführung des Reaktionsgases vorhanden ist. An der Eintrittsöffnung 7a oder 7b wird die umzusetzende organische Verbindung im Gaszustand eingeleitet. Sie vermischt sich im Ringraum 4 mit dem Rücklaufgas und tritt oben in den Katalysatorblock ein, der von oben nach unten durchströmt wird. Am unteren Ende des Katalysatorblockes wird das Reaktionsgas durch ein Radialgebläse 3, das über eine Welle 11 durch eine Antriebsvorrichtung 10 in Rotation versetzt wird, abgesaugt, zu einem Teil über die Austrittsöffnung 8 aus dem Reaktor entfernt und zum größeren Teil als Rücklaufgas in den Ringraum 4 zurückgeleitet. Über die Wellenbuchse 12 wird Luft, die bei 7c in das Gehäuse der Antriebsvorrichtung 10 eintritt, in den Reaktor eingeleitet. Die Erfindung ist nicht auf Reaktoren in der Bauweise gemäß Figur 1 beschränkt. Beispielsweise kann die Rückführung des Rücklaufgases in den Reaktionsraum über eine oder mehrere Rohrleitungen außerhalb des Reaktors erfolgen. Das Gebläse kann ebenfalls außerhalb des Reaktors liegen. In jedem Falle ist die direkte Rückführung des Reaktionsgases ohne zwischengeschaltete Aufarbeitungsschritte ein wesentliches Merkmal der Erfindung.

In den nachfolgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren an typischen Ausführungsformen erläutert, jedoch ist das Verfahren nicht auf diese Beispiele und die verwendete Versuchsanordnung beschränkt. In allen Beispielen wurde ein Differential-

reaktor in Laboratoriumsgröße mit dem in Fig. 1  
dargestellten Aufbau verwendet. Luft oder Sauer-  
stoff wurde über die Leitung 7c durch das Antriebs-  
gehäuse des Radialgebläses eingeleitet, während die  
5 gasförmige organische Verbindung durch die Leitung  
7b in den Ringraum 4 eingespeist wurde. Das Reaktions-  
gas wurde mittels eines Radialgebläses mit einer  
Drehzahl von etwa 3000 U<sub>pm</sub> umgewälzt. Die Temperatur-  
differenzen im Reaktionsraum lagen unter 1°C.  
10 Für die mit einer Katalysatorkornschüttung durchge-  
führten Versuche wurde ein Trägermaterialgemisch  
aus 5 Gew.-Teilen Kieselgur und 1 Gew.-Teil hochdis-  
perser Kieselsäure verwendet. Die Katalysatorschüttung  
hatte ein Volumen von 55 cm<sup>3</sup> und eine Schichthöhe von  
15 25 mm. Die Korngröße betrug 1,6 - 2,0 mm.  
Bei den Versuchen an Wabenträgerkatalysatoren (Bei-  
spiel 3) wurde ein Trägerkörper aus Cordierit mit  
quadratischen Kanälen von 75 mm Länge und 1 mm Quer-  
schnitt mit einer Wandstärke von etwa 0,2 mm einge-  
20 setzt.

25

30





Beispiel 1: Oxydation von Methacrolein zu Methacrylsäure

Ein Gasgemisch mit einem Molverhältnis von

- 5           1    Mol Methacrolein  
          1,25 Mol Sauerstoff  
          5    Mol Stickstoff

10 wurde bei 318°C über eine Katalysatorschüttung mit  
70 Gew.-% einer aktiven Katalysatorsubstanz mit der  
Zusammensetzung  $H_5 Mo_{10} V_2 PO_{40}$  geleitet. Die Durch-  
satzgeschwindigkeit betrug  $5,95 \cdot 10^{-2}$  Mol/min.kg  
aktive Katalysatorsubstanz, bezogen auf Methacrolein.  
Der Umsatz betrug 19,5 % und die Selektivität, be-  
zogen auf Methacrylsäure 49,7 %.

15 Mit einem Gasgemisch ohne Stickstoff wurde unter  
sonst gleichen Bedingungen ein Umsatz von 23,8 % und  
eine Selektivität von 44,3 % erreicht.

20 Beispiel 2: Oxydative Dehydrierung von Isobuttersäure  
zu Methacrylsäure an einer Katalysatorkorn-  
schüttung.

25 Der Katalysator enthielt 70 Gew.-% aktive Substanz  
der Zusammensetzung  $H_5 Mo_{10} V_2 PO_{40}$ . Die Umsetzungen  
wurden bei 310°C durchgeführt.

| Ver-<br>such | Frischgaszusammen-<br>setzung [Mol] |                |                |                  | Gasdurch-<br>satzge-<br>schw.<br>$\left[ \frac{\text{Mol IBS}}{\text{min.kgKS}} \right]$ | Umsatz<br>% bez.<br>IBS | Selektivi-<br>tät für<br>MAS in % |
|--------------|-------------------------------------|----------------|----------------|------------------|--|-------------------------|-----------------------------------|
|              | IBS                                 | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |  |                         |                                   |
| 5            |                                     |                |                |                  |  |                         |                                   |
| a            | 1                                   | 1,5            | 10             | 2                | 0,148  | 90,4                    | 74,3                              |
| b            | 1                                   | 1,5            | 6              | 0                | 0,148  | 86,1                    | 75,5                              |
| c            | 1                                   | 1,5            | 6              | 0                | 0,108  | 86,7                    | 76,0                              |
| d            | 1                                   | 1,5            | 3              | 0                | 0,148  | 88,9                    | 71,6                              |
| 10 e         | 1                                   | 1,5            | 0              | 0                | 0,148  | 90,3                    | 63,9                              |
| f            | 1                                   | 0,5            | 0              | 0                | 0,108  | 28,2                    | 51,8                              |
| g            | 1                                   | 1,0            | 0              | 0                | 0,108  | 56,3                    | 59,6                              |
| h            | 1                                   | 2,0            | 0              | 0                | 0,108  | 79,6                    | 60,7                              |
| 15 i         | 1                                   | 2,5            | 0              | 0                | 0,108  | 86,4                    | 58,6                              |

Vergleichswerte für einen Rohrreaktor nach DE-OS 27 22 375  
und DE-OS 26 33 593

|    |                  |   |     |      |   |                                      |    |      |
|----|------------------|---|-----|------|---|--------------------------------------|----|------|
| 20 | k <sup>*)</sup>  | 1 | 1,5 | 45,5 | 2 | 5000 <sup>***)</sup> <sub>h</sub> -1 | 98 | 67,2 |
|    | l <sup>**)</sup> | 1 | 1,7 | 15,3 | 2 | 2000 <sup>***)</sup> <sub>h</sub> -1 | 99 | 70,2 |

IBS = Isobuttersäure

MAS = Methacrylsäure

KS = aktive Katalysatorsubstanz

25 \*) = Katalysatorzusammensetzung gemäß Beispiel A, Kat. 1  
von DE-OS 27 22 375: H<sub>5</sub> Mo<sub>10</sub> V<sub>2</sub> PO<sub>40</sub> auf Diatomeenerde  
als Träger; 310°C.

\*\* = Katalysatorzusammensetzung gemäß Beispiel 1, Kat. 1  
von DE-OS 26 33 593: 50 % H<sub>5</sub> Mo<sub>10</sub> V<sub>2</sub> PO<sub>40</sub> auf Diatomeenerde  
als Träger; 320°C.

30 \*\*\* = Die Gasdurchsatzgeschwindigkeit ist in [h<sup>-1</sup>] angegeben  
und wird auch als Raumgeschwindigkeit bezeichnet.

Beispiel 3: Oxydative Dehydrierung von Isobuttersäure (IBS) zu Methacrylsäure (MAS) an einem Wabenträgerkatalysator aus Cordierit mit 15,7 Gew.-% aktiver Substanz der Zusammensetzung  $H_5 Mo_{10} V_2 PO_{40}$ .

Die Durchsatzgeschwindigkeit beträgt 0,148 Mol Isobuttersäure/min.kg aktive Katalysatorsubstanz.

Reaktionstemperatur 310°C

| Versuch | Frischgaszusammensetzung [Mol] |                |                |                  | Umsatz %<br>bez. IBS | Selektivität für MAS<br>in % |
|---------|--------------------------------|----------------|----------------|------------------|----------------------|------------------------------|
|         | IBS                            | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |                      |                              |
| a       | 1                              | 1,5            | 10             | 2                | 73,0                 | 69                           |
| b       | 1                              | 1,5            | 6              | 2                | 72,5                 | 68                           |
| c       | 1                              | 1,5            | 6              | 0                | 70,5                 | 69                           |
| d       | 1                              | 1,5            | 3              | 2                | 72,0                 | 66                           |

Beispiel 4: Oxydative Dehydrierung von Isobuttersäuremethylester (IBM) zu einem Gemisch aus Methacrylsäure (MAS) und Methacrylsäuremethylester (MMA).

Es wird eine Katalysatorkornschiüttung mit 70 Gew.-% aktiver Substanz der Zusammensetzung  $H_5 Mo_{10} V_2 PO_{40}$  verwendet. Temperatur 280 bis 316°C. Durchsatzgeschwindigkeit  $4,76 \cdot 10^{-2}$  Mol IBM pro min u. kg aktive Katalysatorsubstanz.

Die Vergleichswerte e wurden dem Beispiel B (Kat. 1) der DE-OS 27 22 375 entnommen, für das ein Katalysator gleicher

Zusammensetzung auf Diatomeenerde als Träger in einem Rohrreaktor verwendet wurde. Die Durchsatzgeschwindigkeit betrug  $100 \text{ h}^{-1}$ .

5

| Ver-<br>such      | Frischgaszusammen-<br>setzung [Mol] |                |                | Temp.<br>[°C] | Umsatz<br>% bez. IBM | Selektivität in % |         |
|-------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|---------------|----------------------|-------------------|---------|
|                   | IBM                                 | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |               |                      | für MMA           | für MAS |
| 10 a              | 1                                   | 1              | 4              | 280           | 29,6                 | 49,4              | 23,3    |
| b                 | 1                                   | 1,5            | 6              | 280           | 30,4                 | 50,4              | 23,2    |
| c                 | 1                                   | 1,5            | 6              | 300           | 65,5                 | 43,5              | 30,0    |
| d                 | 1                                   | 1,5            | 6              | 316           | 64,5                 | 36,4              | 33,6    |
| 15 Ver-<br>gleich |                                     |                |                |               |                      |                   |         |
| e                 | 1                                   | 0,84           | 29,4           | 280           | 58,1                 | 45,1              | 38,8    |

20

Beispiel 5: Oxydation und Dehydrierung von Isobutyraldehyd (IBA) zu einem Gemisch aus Methacrolein (MAL) und Methacrylsäure (MAS).

Katalysatorkornschiüttung mit 70 Gew.-% aktiver Substanz der Zusammensetzung  $\text{H}_5\text{Mo}_{10}\text{V}_2\text{PO}_{40}$ .

Durchsatzgeschwindigkeit  $0,07 \text{ Mol IBA / min.kg akt. Kat. Substanz.}$

25

30

Die Vergleichswerte e wurden dem Beispiel C (Kat. 1) der DE-OS 27 22 375 entnommen, für das ein Katalysator gleicher Zusammensetzung auf Diatomeenerde als Träger in einem Rohrreaktor eingesetzt wurde. Durchsatzgeschwindigkeit  $1000 \text{ h}^{-1}$ .

0040666

- 24 -

| Ver-<br>such | Frischgaszusammen-<br>setzung [Mol] |                |                | Temp.<br>[°C] | Umsatz · Selektivität in %<br>% bez. für MAL für MAS |      |      |      |
|--------------|-------------------------------------|----------------|----------------|---------------|--|------|------|------|
|              | IBA                                 | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |               | IBA  |      |      |      |
| 5            | a                                   | 1              | 2,7            | 10,8          | 290  | 84,5 | 7,9  | 50,7 |
|              | b                                   | 1              | 1,5            | 0             | 290  | 90,8 | 10,4 | 41,7 |
|              | c                                   | 1              | 1,5            | 6             | 310  | 84,7 | 12,8 | 41,4 |
|              | d                                   | 1              | 2,7            | 10,8          | 310  | 85,5 | 11,9 | 40,7 |
| 10           | Ver-<br>gleich                      |                |                |               |  |      |      |      |
|              | e                                   | 1              | 2,7            | 17,45         | 290  | 93,6 | 72,6 | 6,2  |

15

20

25

30

1

Katalytisches Oxydations- und Dehydrierungsverfahren und  
Verwendung einer dafür geeigneten Umsetzungsvorrichtung

---

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung  
von Oxydations- oder Dehydrierungspro-  
dukten von organischen Verbindungen durch  
Umsetzung eines die organische Verbindung  
im Gaszustand und Sauerstoff und gegebenen-  
falls Moderatorgas enthaltenden Frischgases  
mit einer unter der Umsetzungstemperatur  
liegenden Eintrittstemperatur durch hetero-  
gene Katalyse an einem Katalysator; der in  
einem Reaktionsraum angeordnet ist, zu einem  
Reaktionsgas, das Oxydations- bzw. Dehy-  
drierungsprodukte der organischen Verbindung  
und gegebenenfalls unverbrauchten Sauerstoff  
enthält, wobei ein Teil des aus dem Reaktions-  
raum austretenden Reaktionsgases mit dem  
Frischgas vermischt und das entstandene Gas-  
gemisch in den Reaktionsraum eingeleitet wird,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Gemisch bzw. das Reaktionsgas mittels  
einer mechanisch angetriebenen Umwälzvor-  
richtung durch den Reaktionsraum geleitet wird

und ein Frischgas mit nicht mehr als  
12 Volumenteilen an Moderatorgas je Vo-  
lumenteil der gasförmigen organischen Ver-  
bindung eingesetzt wird.

5

2. Kontinuierliches Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung  
und die Vermischung des rückgeführten Teils  
des Reaktionsgases mit dem Frischgas im we-  
sentlichen adiabatisch durchgeführt wird.
3. Kontinuierliches Verfahren nach den An-  
sprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß ein Frischgas mit nicht mehr als 8 Vo-  
lumenteil Moderatorgas je Volumenteil  
der gasförmigen organischen Verbindung ein-  
gesetzt wird.
4. Kontinuierliches Verfahren nach den An-  
sprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß ein Frischgas mit weniger als 1, vorzugs-  
weise weniger als 0,1 Volumenteilen Wasser-  
dampf je Volumenteil der gasförmigen or-  
ganischen Verbindung eingesetzt wird.
5. Kontinuierliches Verfahren nach den An-  
sprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß mindestens 80 Vol.-% des Reaktionsgases  
mit dem Frischgas vermischt und in den Re-  
aktionsraum zurückgeführt werden.

10

15

20

25

30

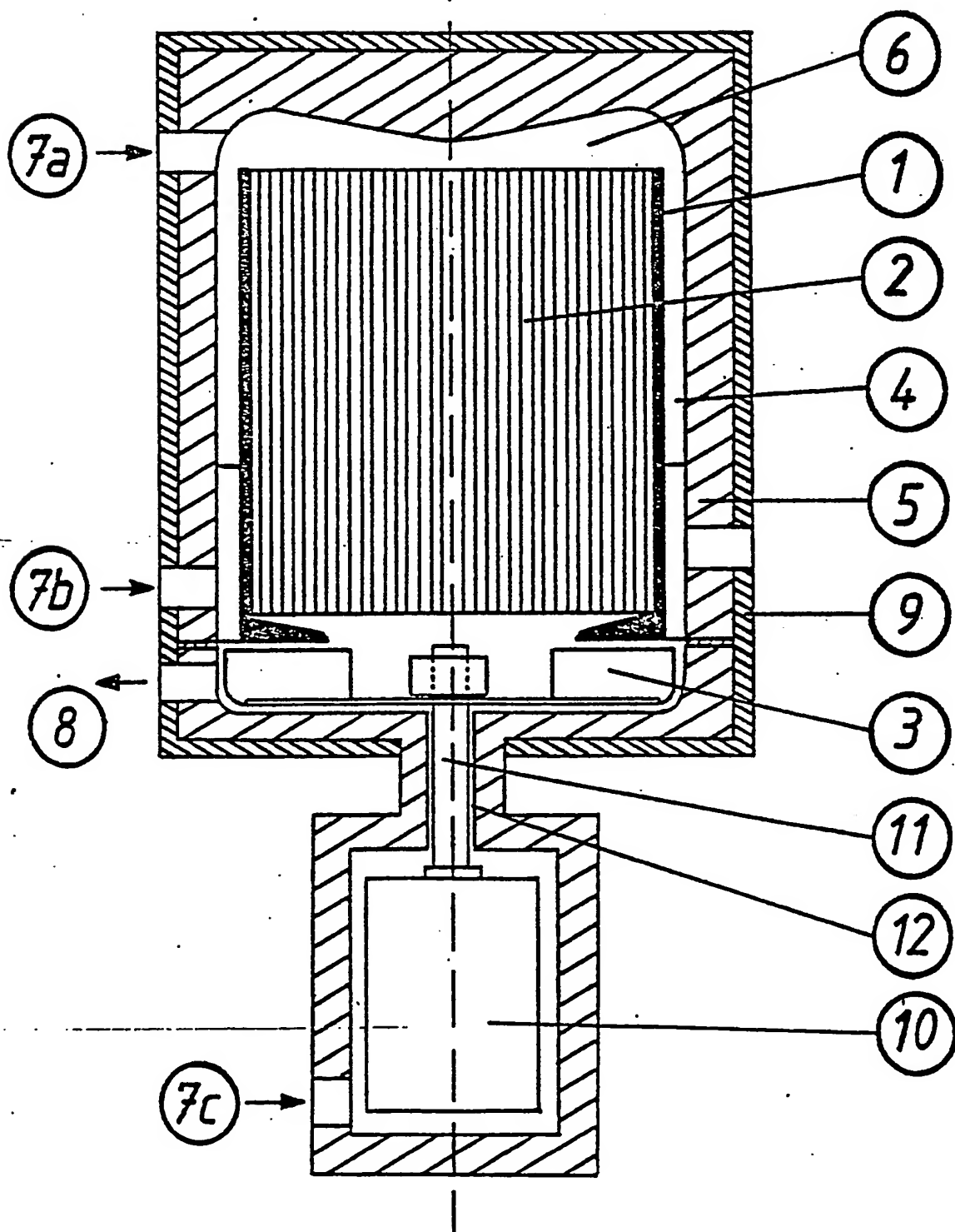
- 5 6. Kontinuierliches Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Frischgas Isobutyraldehyd, Methacrolein, Isobuttersäure oder einen niederen Alkylester dieser Säure enthält und zu Methacrylsäure oder dem entsprechenden Methacrylsäurealkylester oxydiert bzw. dehydriert wird.
- 10 7. Kontinuierliches Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch in dem Reaktionsraum an einem fest angeordneten Katalysator umgesetzt wird.
- 15 8. Kontinuierliches Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch an einem mit im wesentlichen geradlinigen, offenen Durchströmungskanälen ausgerüsteten, sogenannten Wabenkatalysator umgesetzt wird.
- 20 9. Kontinuierliches Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht in den Reaktionsraum zurückgeführte Teilstrom des Reaktionsgases, gegebenenfalls nach Zusatz von Sauerstoff, durch einen zweiten Reaktionsraum mit einem darin angeordneten Katalysator geleitet und weiter umgesetzt wird.
- 25
- 30



10. Kontinuierliches Verfahren nach den  
Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß die organische Verbindung zum Teil oder  
vollständig in flüssiger Form in das Frischgas  
5 und/oder in das Reaktionsgas bzw. den mit dem  
Frischgas zu vermischenden Teilstrom des  
Reaktionsgases eingespeist und verdampft wird.
11. Verwendung einer Umsetzungs Vorrichtung,  
10 bestehend aus einem Reaktionsraum mit einem  
darin angeordneten Katalysator, einer me-  
chanisch angetriebenen Umwälzvorrichtung zur  
Beförderung eines Gasstromes durch den Re-  
aktionsraum und einer Leitung zur Rückführung  
15 eines Teils des aus dem Reaktionsraum austre-  
tenden Reaktionsgases in den Reaktionsraum,  
sowie einer zum Reaktionsraum führenden Frisch-  
gaszufuhrleitung und einer aus dem Reaktions-  
raum herausführenden Reaktionsgasleitung, zur  
20 kontinuierlichen katalytischen Umsetzung  
von Isobutyraldehyd, Methacrolein, Isobutter-  
säure oder deren niederen Alkylestern zu Meth-  
acrylsäure bzw. deren entsprechenden niederen  
Alkylestern in der Gasphase nach dem Verfahren  
25 der Ansprüche 6 bis 10.
12. Verwendung einer Umsetzungs Vorrichtung zur  
kontinuierlichen katalytischen Dehydrierung  
gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß  
30 der Katalysator im Reaktionsraum der Umsetzungs-  
vorrichtung als Wabenkatalysator angeordnet ist.

FIG. 1

0040666





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0040555  
Nummer der Anmeldung

EP 81 10 1008

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |                   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)   |
|--|---|-------------------|---|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | betrifft Anspruch |   |
| D/A  | <u>DE - A - 2 324 164</u> (MONTECATINI EDISON)<br><br>* Patentansprüche *<br>---  | 1,2,5,7,11        | C 07 C 57/04<br>69/54<br>51/25<br>51/377<br>67/317 //<br>47/22<br>45/65   |
| D  | <u>DE - C - 844 737</u> (METALLGESELLSCHAFT A.G.)<br><br>* Patentansprüche *<br>---   | 1,7,11            | B 01 J 12/00<br>15/00<br>19/18<br>35/04   |
| A  | <u>DE - A - 2 645 363</u> (JAPAN SYNTHETIC RUBBER)<br><br>* Patentansprüche *<br>---  | 1,3,4,7           | C 07 B 3/00   |
| A  | <u>FR - A - 1 310 748</u> (UNION CARBIDE)<br><br>* Beispiele; Patentansprüche *<br>---  | 1-4               | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)<br>C 07 C 57/04<br>51/25<br>51/377<br>69/54<br>67/317  |
| P  | <u>DE - A - 2 942 359</u> (DAIKIN KOGYO)<br><br>* Patentansprüche; Seite 5, Absatz 2 *<br>& JP - A - 55 05 6823 (26.04.1980)<br>--- | 1,2,7,8,11,12     | C 07 B 3/00<br>B 01 J 12/00<br>15/00<br>19/18<br>35/04  |
| A  | <u>DE - A - 2 834 358</u> (HITACHI)<br><br>* Patentansprüche *<br>---   | 11,12             |   |
| A  | <u>CH - A - 566 807</u> (HANS MÜLLER)<br><br>-----  | 11                | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X: von besonderer Bedeutung<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: mündliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E: kollidierende Anmeldung<br>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. |   |                   |   |
| Recherchenort  | Abschlußdatum der Recherche   | Prüfer            |   |
| Den Haag   | 31.08.1981  | LIVOTI            |   |



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**